

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

009831219

WPI Acc No: 94-111075/199414
Related WPI Acc No: 97-076785
XRAM Acc No: C94-051256

Aq. anionic polymer compsn. contg. surfactant, used in hair spray - is based on copolymer of alkyl polyacrylate, alkyl polymethacrylate and polyacrylic acid with controlled particle size, giving good freeze-thaw stability

Patent Assignee: AMERCHOL CORP (AMER-N)

Inventor: BASSETT D R; COCHRAN S I; HATFIELD J C; RIGOLETTTO R

Number of Countries: 024 Number of Patents: 010

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Main IPC	Week
EP 590604	A2	19940406	EP 93115642	A	19930928	A61K-007/06	199414 B
AU 9348640	A	19940414	AU 9348640	A	19930928	C08L-033/08	199420
BR 9303935	A	19940510	BR 933935	A	19930928	C08L-033/10	199422
CA 2107195	A	19940330	CA 2107195	A	19930928	C08L-033/08	199424
JP 6207073	A	19940726	JP 93263044	A	19930928	C08L-033/08	199434
US 5413775	A	19950509	US 92953496	A	19920929	A61K-007/11	199524
EP 590604	A3	19960327	EP 93115642	A	19930928	A61K-007/06	199624
TW 284692	A	19960901	TW 94100278	A	19940114	A61K-007/11	199703
MX 186275	B	19971006	MX 935982	A	19930928	A61K-007/011	199901
JP 2899936	B2	19990602	JP 93263044	A	19930928	A61K-007/11	199927

Priority Applications (No Type Date): US 92953496 A 19920929

Cited Patents: No-SR.Pub; EP 335404; EP 379082; US 4151147; WO 9102007; WO 9203498

Patent Details:

Patent	Kind	Lan	Pg	Filing Notes	Application	Patent
EP 590604	A2	E	13			
				Designated States (Regional):	AT BE CH DE DK ES FR GB GR IE IT LI LU MC	
				NL PT SE		
JP 6207073	A		11			
US 5413775	A		10			
JP 2899936	B2		11	Previous Publ.		JP 6207073

Abstract (Basic): EP 590604 A

Aq. anionic polymer compsn. (I) comprises a copolymer (II), at least 0.05% surfactant (III) and water. (II) consists of 35-74 (wt.)% 1-5C alkyl acrylate (IV), 25-65% 1-5 C alkyl methacrylate and 1-15% 3-5C acrylic acid(s) (V) or salt(s). (II) has Tg = 10-50 deg. C, Mn = 10000-50000 and particle size = 0.1-1 micron. (I) contains less than 100 ppmw of residual (IV) and has a freeze-thaw stability factor of at least 3.

(II) contains 50-600% ethyl acrylate (EA), 30-40% methyl methacrylate (MMA) and a total of max 15% (V), comprising 2-10% acrylic acid (AA) and 2-10% methacrylic acid (MAA). (III) is nonionic, pref. an alkoxylated phenol, and is used in a concn. of 0.05-0.5%. The hair spray contains 1-25% (II), at least 0.05% (III) and a carrier comprising water alone or water and up to 80, pref. up to 55% volatile 1-4C alcohol, 1-4C alkane and/or 2-6C ether, pref. EtOH, i-PrOH and/or Me2O, esp. 25-55% Me2O.

USE/ADVANTAGE - (I) is used in hairsprays. Controlling the particle size of (II) and adding (III) increases the freeze-thaw stability. The compsn. is compatible with entirely aq. hairsprays compsns. and compsns. contg. up to 80% volatile organic cpds.

Abstract (Equivalent): US 5413775 A

Aq. anionic polymer compsn. comprises (a) 10-60 wt.% of copolymer; (b) 0.05-0.5 wt.% of nonionic alkoxylated phenol surfactant contg. a (6-12C)alkyl gp.; and (c) water. Cpd. (a) comprises (i) 35-74 wt.% of methyl acrylate, ethyl acrylate, propyl acrylate and/or butyl acrylate; (ii) 25-65 wt.% of methyl methacrylate, ethyl methacrylate, propyl

methacrylate and/or butyl methacrylate; and (iii) 1-15 wt.% of acrylic acid, methacrylic acid, crotonic acid, and/or itaconic acid. Copolymer has glass transition temp. of 10-50 deg.C, mol.wt. 10,000-50,000 g per g.mol.; and particle size 0.1-1 microns.

USE/ADVANTAGE - To improve curl retention, drying time, feel, shine, combability, tackiness and flaking resistance of hair. The compsn. has freeze-thaw stability factor of 3 or more, and less than 100 ppmw alkyl acrylate.

Dwg.0/0

Title Terms: AQUEOUS; ANION; POLYMER; COMPOSITION; CONTAIN; SURFACTANT; HAIR; SPRAY; BASED; COPOLYMER; ALKYL; POLYACRYLATE; ALKYL; POLYMETHACRYLATE; POLYACRYLIC; ACID; CONTROL; PARTICLE; SIZE; FREEZE; THAW; STABILISED

Derwent Class: A14; A96; D21

International Patent Class (Main): A61K-007/011; A61K-007/06; A61K-007/11; C08L-033/08; C08L-033/10

International Patent Class (Additional): A61K-007/075; A61K-007/50; A61K-009/016; A61K-009/16; C08F-218/010; C08F-218/10; C08F-220/04; C08F-220/12

File Segment: CPI

Manual Codes (CPI/A-N): A04-F04A; A04-F06B; A12-M01; A12-V04A; D08-B05

Polymer Indexing (PS):

<01>

001 017; R00479 G0384 G0339 G0260 G0022 D01 D11 D10 D12 D51 D53 D58 D63 D85 F41; R01126 G0340 G0339 G0260 G0022 D01 D11 D10 D12 D51 D53 D58 D63 D85 F41; R00446 G0282 G0271 G0260 G0022 D01 D12 D10 D51 D53 D58 D60 D83 F36 F35 H0215; R00460 G0306 G0271 G0260 G0022 D01 D12 D10 D51 D53 D58 D60 D84 F36 F35 H0215; H0033 H0011; S9999 S1025 S1014; P0088

002 017; H0033 H0011; G0340-R G0339 G0260 G0022 D01 D12 D10 D51 D53 D58 D63 F41 D84 D85 D86 D87 D88; G0384-R G0339 G0260 G0022 D01 D12 D10 D51 D53 D58 D63 F41 D85 D86 D87 D88 D89; G0271-R G0260 G0022 D01 D12 D10 D51 D53 F36 F35 D83 D84 D85 D60 D61-R; S9999 S1025 S1014; P0088

003 017; G0340-R G0339 G0260 G0022 D01 D12 D10 D51 D53 D58 D63 F41 D84 D85 D86 D87 D88; G0384-R G0339 G0260 G0022 D01 D12 D10 D51 D53 D58 D63 F41 D85 D86 D87 D88 D89; G0271-R G0260 G0022 D01 D12 D10 D51 D53 F36 F35 D83 D84 D85 D60 D61-R; S9999 S1025 S1014; H0033 H0011; P0088

004 017; ND04; Q9999 Q9187 Q9165; K9632 K9621; B9999 B5618 B5572; B9999 B5094 B4977 B4740; B9999 B5209 B5185 B4740

005 017; A999 A566-R

<02>

001 017; P0975 P0964 F34; M9999 M2153-R; M9999 M2200; A999 A566-R; A999 A782

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-207073

(43)公開日 平成6年(1994)7月26日

(51)Int.Cl.⁵

C 0 8 L 33/08
A 6 1 K 7/11

識別記号

L J G

庁内整理番号

7921-4J
8615-4C

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数10 FD (全11頁)

(21)出願番号

特願平5-263044

(22)出願日

平成5年(1993)9月28日

(31)優先権主張番号

07/953,496

(32)優先日

1992年9月29日

(33)優先権主張国

米国 (U.S.)

(71)出願人

593138850
アマーコル、コーポレーション
アメリカ合衆国、ニュージャージー州、
08818、エジソン、タルマッジ・ロード136
番

(72)発明者

ジェームズ、チャールス、ハットフィール
ド
アメリカ合衆国、ウエスト・バージニア
州、25177、セント・アルバンス、フォレ
イ・ドライブ 1077番

(74)代理人 弁理士 高木 六郎 (外1名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ヘアスプレー及びそれに使用するアクリル重合体組成物

(57)【要約】

【目的】 ヘアスプレー及びそれに使用されるアクリル重合体組成物を提供する。

【構成】 アルキルアクリレート、アルキルメタクリレート及び1種又はそれ以上のアクリレート酸もしくはその塩の共重合体を包含する水性アニオニアクリル重合体組成物を開示する。共重合体の粒径を調節し、界面活性剤を導入することにより、本発明の重合体組成物について高められた凍解安定性を得ることができる。該重合体組成物は全水性ヘアスプレー組成物、ならびに約80重量%まで又はそれ以上の揮発性有機化合物を含有する水性ヘアスプレー組成物と相溶性である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (1) (a) アルキル基が1ないし5個の炭素原子を有するアルキルアクリレート約35ないし74重量%と、(b) アルキル基が1ないし5個の炭素原子を有するアルキルメタクリレート約25ないし65重量%と、(c) 3ないし5個の炭素原子を有する1種又はそれ以上のアクリレート酸もしくはその塩約1ないし15重量%との共重合体であって、(i) 約10ないし50°Cのガラス転移温度始点；(ii) 約10,000ないし50,000g/gモルの数平均分子量；(iii) 約0.1ないし1ミクロンの粒径を有するものである前記共重合体；

(2) 界面活性剤少くとも約0.05重量%；及び

(3) 水；を包含する水性アニオン重合体組成物であって、100重量ppm未満の前記アルキルアクリレートの残留水準及び少なくとも3の凍解安定係数を有する前記組成物。

【請求項2】 界面活性剤が約0.05ないし0.5重量%の量で存在する請求項1の組成物。

【請求項3】 界面活性剤がノニオン系である請求項2の組成物。

【請求項4】 界面活性剤がアルコキシル化フェノールである請求項3の組成物。

【請求項5】 エチルアクリレート約50ないし60重量%、メチルメタクリレート約30ないし約40重量%、アクリル酸約2ないし10重量%及びメタクリル酸約2ないし10重量%を包含し、ただしアクリル酸とメタクリル酸との合計濃度が約15重量%を超えないことを条件とする請求項1の組成物。

【請求項6】 (1) 請求項1の共重合体組成物約1ないし25重量%；

(2) 界面活性剤少なくとも約0.05重量%；及び

(3) 水と、1ないし4個の炭素原子を有するアルコール類、1ないし4個の炭素原子を有するアルカン類、2ないし6個の炭素原子を有するエーテル類又はこれらの混合物より成る群から選択される揮発性有機化合物約80重量%までとを包含するキャリヤー；を包含するヘアスプレー組成物。

【請求項7】 挥発性有機化合物約55重量%までを含有する請求項6の組成物。

【請求項8】 挥発性有機化合物がエタノール、イソブロピルアルコール、ジメチルエーテル及びそれらの混合物より成る群から選択される請求項7の組成物。

【請求項9】 ジメチルエーテル約25ないし55重量%を包含する請求項8の組成物。

【請求項10】 挥発性有機化合物を実質的に含有しない請求項6の組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の分野】 本発明はアルキルアクリレート、アルキ

ルメタクリレート及び1種又はそれ以上のアクリレート酸もしくはその塩の共重合体を含有する水性アニオンアクリル重合体組成物に関する。また本発明は上記アクリル重合体組成物を包含するヘアスプレー組成物にも関する。

【0002】

【発明の背景】 ヘアスプレーは典型的にはキャリヤーのほかに活性成分としての共重合体を含有する。該重合体は典型的には例えビニル化合物、アクリル化合物、ア

クリルアミド、不飽和ジカルボン酸及びその無水物のような種々の単量体から製造される。使用される特定の単量体に関係して、得られる重合体はアニオン性、カチオン性又は両性であることができる。典型的なキャリヤーは低級アルコール、すなわちC₂～C₄の炭素範囲のものと、水と、C₁～C₄の炭素範囲におけるアルカン類、ジメチルエーテルのようなエーテル類ならびに窒素及び二酸化炭素のような気体類のような噴射剤とを包含する。

【0003】 挥発性有機化合物(VOC)、すなわち炭化水素キャリヤーの濃度については、それがヘアスプレー組成物の有意量を構成することがまれではない。通常にはVOC含量は約80重量%又はそれ以上である。多くのヘアスプレーが約95重量%までのVOC含量で、処方されている。環境規則により、大気中に放出されるVOCの量を減少させることが要求されるので低水準のVOCより成るヘアスプレーが必要である。

【0004】 したがって、変化する環境規則に従うために、処方者が広範囲のVOC含量を有するヘアスプレー組成物を提供することのできる、ヘアスプレー用に適する重合体組成物が望まれている。更に、上記のようなヘアスプレー組成物はポンプ方式又はエーロゾル方式のいずれかにより射出され得ることが望ましい。

【0005】 更に、ヘアスプレー組成物が低水準のVOCで処方される場合には上記ヘアスプレー、ならびにそれに使用される重合体組成物は許容し得る凍解安定性、すなわち凍結及び融解のサイクルに耐える能力を有することが望ましい。凍解安定性は上記のような重合体組成物及びヘアスプレー組成物の重要な特質である。なぜならばそれら組成物の輸送又は貯蔵中に屢々凍結が生ずることがあるからである。

【0006】 水性ベースの重合体組成物が凍結及び融解に供される場合には粘度の実質的増加が屢々生ずる。このような粘度の増加はヘアスプレーの性能、例えばポンプ送出性(pumpability)、湿潤性などに有害な影響を及ぼすことがある。凍解安定性は、例えばグリコールのような不凍成分及びヒドロキシエチルセルロース及びポリ(ビニルビロリドン)のような保護コロイドを導入すること、又はpHを適度な塩基性度、例えば8.5又はそれよりも高く保つことによって得ることができる。しかし50ながら上記のような他成分を組成物中に導入すること、

又はpHを約8.5以上に増加させることは他の性質、例えば乾燥時間、カール保持性(curl retention)及び粘着性に悪影響を及ぼし、それ故望ましくないことがある。

【0007】

【発明の要約】本発明により水性アニオン重合体組成物が提供され、該組成物は広範囲のキャリヤー、例えば0ないし80重量%又はそれ以上のVOC含量を有するキャリヤーと相溶性である。更に、共重合体の粒径を注意深く調節すること、及び組成物の凍解安定性を高めるのに有効な界面活性剤を導入することにより、優れた凍解安定性を有する重合体組成物を提供することが、本発明により今や可能である。本発明の重合体組成物はヘアスプレー組成物に使用される場合に優れた性能特性、例えばカール保持性、乾燥時間、触感、光沢、とかし易さ、(combability)、粘着性及び耐フレーク性を与えることができる。本発明のヘアスプレー組成物はポンプ又はエーロゾルのいずれかの方式により射出されるように好都合に処方することができる。

【0008】該重合体組成物は(1)(a)アルキル基が1ないし5個の炭素原子を有するアルキルアクリレート約35ないし74重量%；(b)アルキル基が1ないし5個の炭素原子を有するアルキルメタクリレート約25ないし65重量%；及び(c)3ないし5個の炭素原子を有する1種又はそれ以上のアクリレート酸もしくはその塩；の共重合体であって、(i)約10ないし50℃のガラス転移温度始点(glass transition temperature onset)；(ii)約10,000ないし50,000g/gモルの数平均分子量；(iii)約0.1ないし1ミクロンの粒径を有するものである、前記共重合体；(2)界面活性剤少なくとも約0.05重量%；及び(3)水；を包含する重合体組成物であって、この場合前記組成物は重量基準(ppmw)において100ppm未満の前記アルキルアクリレートの残留水準と、少なくとも3の凍解安定係数(本明細書に記載)を有するものである。

【0009】

【発明の詳述】本発明の重合体組成物は(a)アルキル基が1ないし5個の炭素原子を有するアルキルアクリレート約35ないし74重量%；(b)アルキル基が1ないし5個の炭素原子を有するアルキルメタクリレート約25ないし65重量%；及び(c)3ないし5個の炭素原子を有する1種又はそれ以上のアクリレート酸もしくはその塩約1ないし15重量%；の共重合体を包含する。上記単量体の群のそれからの1種よりも多い単量体種を本発明の重合体組成物に使用することができる。

【0010】好ましいアルキルアクリレート単量体はメチルアクリレート、エチルアクリレート、プロピルアクリレート及びブチルアクリレートを包含する。エチルアクリレートが特に好ましい。アルキルアクリレート単量体の濃度は好ましくは重合体組成物の約40ないし70

重量%、更に好ましくは約50ないし60重量%である。

【0011】好ましいアルキルメタクリレート単量体はメチルメタクリレート、エチルメタクリレート、プロピルメタクリレート及びブチルメタクリレートを包含する。メチルメタクリレートが特に好ましい。アルキルメタクリレート単量体の濃度は好ましくは重合体組成物の約30ないし50重量%、更に好ましくは約30ないし40重量%である。

【0012】好ましいアクリレート酸はアクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イタコン酸及びそれらの混合物を包含する。アクリル酸及びメタクリル酸が特に好ましい。アクリレート酸の濃度は好ましくは重合体組成物の約5ないし15重量%、更に好ましくは約8ないし12重量%である。本発明の特に好ましい一面においては、アクリル酸及びメタクリル酸の両方が使用され、それぞれが約2ないし10重量%の濃度の範囲にあり、合計濃度は約15重量%を超えない。

【0013】本発明にしたがい、共重合体がわずかに少量、すなわち約10重量%未満、好ましくは約5重量%未満、更に好ましくは約2重量%未満、最も好ましくは約1重量%未満の非アクリル単量体、例えばビニル単量体、ならびにわずかに少量の、確かに仕込まれた単量体、例えばアクリルアミドを包含することもまた好ましい。例えばビニルアセテートのようなビニル単量体から製造される重合体は、それらが例えば約100重量ppm以上のような高水準の残留単量体を屢々含有するので、望ましくない場合がある。そのほか、カチオン性又は両性の重合体は屢々乏しいリンス能力(rinsability)を有することがある。またヒドロキシアルキルアクリレート単量体及びヒドロキシアルキルメタクリレート単量体の水準が重合体の、約5重量%未満であることが好ましく、約1重量%未満であることが更に好ましい。

【0014】本発明の重合体組成物は典型的にはコロイド形態、すなわち水性分散液であり、連鎖移動剤及び重合開始剤の存在下における乳化重合により製造することができる。乳化重合の手順及び条件に関する特有の詳細については当業者に公知である。しかしながら、該重合は典型的には約35ないし90℃の温度において水性媒体中で行われる。圧力は臨界的ではなく、使用する単量体の性質に関係する。好ましくは該共重合体は実質的に非架橋、すなわち約1%未満が架橋されているものである。

【0015】連鎖移動剤は重合反応中に、全単量体含量を基準にして約0.01ないし5重量%、好ましくは約0.1ないし1重量%の濃度において存在することが好ましい。水不溶性連鎖移動剤及び水溶性連鎖移動剤の両方も使用することができる。実質的に水溶性の連鎖移動剤の例は、ブチルメルカプタン、メルカブト酢酸、メルカブトエタノール、3-メルカブトールー1,2-プロパ

ンジオール及び2-メチル-2-プロパンチオールのような、アルキルメルカプタン及びアリールメルカプタンである。実質的に水不溶性の連鎖移動剤の例は、例えばセードデシルメルカプタン、フェニルメルカプタン、ペンタエリトリトール、テトラメルカブトプロピオネート、オクチルデシルメルカプタン、テトラデシルメルカプタン及び2-エチルヘキシル-3-メルカブトプロピオネートを包含する。

【0016】乳化重合を行うに当っては重合開始剤（当業界においては触媒ともいう）を、重合反応に触媒作用するのに十分な濃度において使用することが好ましい。典型的には、この濃度は仕込まれた单量体の重量を基準にして、約0.01重量%から3重量%までにわたって変動する。しかしながら、重合開始剤の濃度は仕込まれた单量体の、好ましくは約0.05ないし2重量%、最も好ましくは約0.1ないし1重量%である。任意の場合に採用される個々の濃度は反応に参加する特定の单量体混合物及び使用される特定の重合開始剤に関係するが、この詳細については当業者に公知である。適当な重合開始剤の例は、過酸化水素、過酢酸、t-ブチルヒドロペルオキシド、ジ-t-ブチルヒドロペルオキシド、ジベンゾイルペルオキシド、ベンゾイルヒドロペルオキシド、2, 4-ジクロロベンゾイルペルオキシド、2, 5-ジメチル-2, 5-ビス(ヒドロペルオキシ)ヘキサン、過安息香酸、t-ブチルペルオキシビラート、t-ブチルペルアセテート、ジラウロイルペルオキシド、ジカプリロイルペルオキシド、ジステアロイルペルオキシド、ジベンゾイルペルオキシド、ジソプロピルペルオキシジカルボネート、ジデシルペルオキシジカルボネート、ジシコシルペルオキシジカルボネート、ジ-t-ブチルペルベンゾエート、2, 2'-アゾビス-2, 4-ジメチルバレノニトリル、過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム、過リン酸ナトリウム、アゾビスイソブチロニトリル、ならびに任意のその他の公知の重合開始剤を包含する。過硫酸ナトリウム-ナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート、クメンヒドロペルオキシド-メタ重亞硫酸ナトリウム、過酸化水素-アスコルビン酸及び他の公知のレドックス系のようなレドックス触媒系もまた有用である。更に、当業者に公知であるように、所望により重合速度を改良するための活性剤として痕跡量の金属イオンを添加することができる。

【0017】重合反応を行うのに有用な個々の界面活性剤は本発明に対して臨界的ではない。典型的な界面活性剤としてはラウリル硫酸ナトリウム、トリデシルエーテル硫酸ナトリウム、ジエステルスルホスクシネット、及びアルキルアリールポリエーテルスルホネートのナトリウム塩のようなアニオン界面活性剤；ならびにアルキルアリールポリエーテルアルコール、プロピレンオキシドのエチレンオキシド縮合物、プロピレングリコール付加物のような非イオン界面活性剤を包含する。

【0018】しかしながら本発明により、最終重合体組成物中における或る種の界面活性剤の存在は該重合体組成物の凍解安定性を高めることができることがわかつた。界面活性剤は凍結融解サイクルに供されることに起因するフロキュレーション及び粘度増加を防止するのに有効であることが好ましい。界面活性剤が非イオン系であることが更に好ましく、界面活性剤がノニオン性のアルコキシリ化フェノールであることが最も好ましい。またアルコキシリ化フェノールが6ないし12個の炭素原子を有するアルキル基を有することが特に好ましい。このような特に好ましい界面活性剤の1種が米国、コネチカット州、ダンバリー市、ユニオン カーバイド社から入手することができ、商品名トリトン(Triton)（商標）X-100のもとに販売されている8個の炭素原子のアルキル基を有するエトキシリ化アルキルフェノールである。凍解安定性を高めるために添加される界面活性剤又はその混合物は重合反応に先立って单量体と共に導入するか、又はその代りに重合の完了の際に重合体組成物に添加することができる。更に、凍解安定性のために使用される界面活性剤は重合のために使用される界面活性剤と同一でも、異なってもよい。好ましくは重量体組成物における界面活性剤の全濃度は約0.05ないし0.5重量%であり、更に好ましくは約0.1ないし0.3重量%である。

【0019】本明細書において使用される許容し得る凍解安定性とは、少なくとも3の凍解安定係数を有する重合体を意味する。凍解安定係数は下記のようにして測定する。重合体組成物の試料、例えば100gを、16時間にわたって-5℃の温度に保った環境、例えば冷凍器に入れ、試料を低温環境から取り出し、次いで試料を8時間にわたり20~25℃の温度において融解することにより凍結融解試験を行う。凍結溶解試験は3回くり返す。各試験後、すなわちサイクル後に重合体組成物の検査を行って、いくらかのフロキュレーションがあったかどうか、又は重合体組成物における粘度の有意の変化があったかどうかを測定する。例えば、もしも第2サイクル後にフロキュレーションが観察されたならば、凍解安定係数は1である。もしも3サイクル後にフロキュレーション又は粘度の有意の変化が観察されなかつたならば凍解安定係数は3である。本発明の目的に対し、粘度の有意の変化とは、重合体組成物を実質的に流し込み不能に、すなわちゲルにするのに十分な粘度の増加を意味する。

【0020】本発明によれば重合体組成物に界面活性剤を供給することのほかに、重合体の粒径を調節して凍解安定性を高める。約0.1ミクロン未満の粒径水準においては凍解安定性は、0.1ミクロンよりも大きい粒子の凍解安定性に劣ることがわかつた。約1ミクロンよりも大きい粒径は許容し得る凍解安定性を与えることができるけれど、屡々分散液の粒子を沈殿させることがあり、望

ましくない。典型的には共重合体の少なくとも95重量%が約0.1ないし1ミクロン、好ましくは約0.1ないし0.5ミクロンの平均粒径を有する。

【0021】重合体組成物中に残る残留单量体の水準を調節するために、重合が実質的に完了した後、例えば約90%以上の転化後に、第2回目の重合開始剤を添加することが好ましい。この方法において、アルキルアクリレートの水準を約100重量ppm未満、好ましくは約50重量ppm未満、最も好ましくは約20重量ppm未満に保つことができる。そのほか、組成物中における他の单量体の残留水準が、それに対し、約50重量ppm未満、好ましくは約20重量ppm未満であることが好ましい。

【0022】重合体組成物中における共重合体の濃度、すなわち固体物含量は、屡々には約50重量%のように高くてもよく、時たまには約60重量%又はそれ以上のように高いことができる。好ましくは共重合体の濃度は重合体組成物の約10ないし60重量%であり、更に好ましくは約20ないし30重量%である。

【0023】重合体組成物のpHは典型的には約2から約8までの範囲にわたる。pHが上記範囲の低端にある場合には、アンモニア、アルカリ金属水酸化物又是有機アミンのような適当な塩基を導入することによりpHを増加させることができる。重合体組成物に対する一つの好ましいpH範囲は約3ないし6である。なぜならば、より低いpHは一般的に、より高いpHよりも、より大きい耐バクテリア性、より小さい粒径及びより低い粘度を与えるからである。重合体組成物に対する、もう一つの好ましいpH範囲は約6から約8までである。なぜならば該範囲は皮膚及び毛髪に対し、より低いpH範囲よりも、より一層適合するからである。

【0024】重合体組成物の粘度は典型的には25°Cにおいて約1000ないし5000センチポアズである。重合体組成物の表面張力は典型的には75°Cにおいて1cm当たり約10ないし50ダインである。重合体組成物の低粘度及び低表面張力はヘアスプレー組成物に使用した場合に、組成物の望ましい性質に寄与すると思われる。

【0025】本発明の重合体組成物はヘアスプレー組成物に特に有用である。ヘアスプレー組成物の性能を評価するに当っては種々の特性が重要である。このようなファクターは例えば剛さ、触感、光沢、とかし易さ、フレーキング(flaking)、カール保持性、リンス能力、乾燥時間及び粘着性を包含する。

【0026】本発明により、或る範囲の数平均分子量及びガラス転移温度始点が上記諸性質の望ましい均衡を生じさせることができた。したがって数平均分子量は好ましくは約10,000ないし50,000g/gモル、好ましくは約20,000ないし400,000g/gモル、更に好ましくは約25,000ないし35,

000g/gモルの範囲にわたる。ガラス転移温度始点は望ましくは約10ないし50°C、好ましくは約20ないし40°C、更に好ましくは約25ないし35°Cの範囲にわたる。数平均分子量及びガラス転移温度始点の測定のための方法及び装置は当業者に公知である。しかしながら、これらの性質を測定するための好ましい方法は、それぞれゲルバーミエイションクロマトグラフィー及び示差走査熱量測定法(differential scanning calorimetry)によるものである。約10,000未満の数平均分子量を有する共重合体を使用して製造されるヘアスプレー組成物は不適当なカール保持性を有することがある。他方において約50,000よりも大きい数平均分子量を有する共重合体を使用して製造されるヘアスプレー組成物は不適当なカール保持性を有することがあり、それに対し約50°Cよりも高いガラス転移温度始点を有する共重合体を使用して製造されるヘアスプレー組成物は例えば過剰なフレーキング、乏しい光沢、カール保持性の喪失をもたらすことのある貧弱な皮膜形成を示すことがある。

【0027】本発明の重合体組成物をヘアスプレー組成物に使用する場合に、ヘアスプレー組成物中における共重合体の濃度は典型的にはヘアスプレー組成物の約1ないし25重量%、好ましくは約2ないし18重量%、更に好ましくは約3ないし15重量%である。pHは好ましくは約6から8までの範囲であり、かつ界面活性剤は好ましくはヘアスプレー組成物の約0.05ないし0.5重量%、更に好ましくは約0.1ないし0.3重量%の量において存在する。好ましくはキャリヤーは水と、随意的に少なくとも1種のVOCとを包含する。本明細書に使用する用語VOCは大気条件、すなわち21.1°C(70°F)、1.029kg/cm²絶対圧力(14.7psia)において揮発性である任意の有機化合物を意味する。VOCの例は溶剤類、例えばエタノール及びイソプロピルアルコールのような1ないし4個の炭素原子を有するアルコール類、ジメチルエーテルのような2ないし6個の炭素原子を有する噴射剤類、ならびに例えばプロパン及びブタンのような1ないし4個の炭素原子を有するアルカン類を包含する。全く予想外には、本発明の重合体組成物は広範囲のキャリヤー及び濃度に対して相溶性であること、すなわち新しい相を形成しないことがわかったのである。該重合体組成物は、全水性キャリヤー、すなわちVOCが存在しないキャリヤー、又は約80重量%もしくはそれ以上までのVOC濃度を有するキャリヤー、を有するヘアスプレー組成物に処方することができる。

【0028】典型的にはヘアスプレー組成物中に、VOCの濃度に関係して約2ないし99重量%の水準において水を存在させることができる。水の含量に対する好ましい濃度はヘアスプレー組成物の約2ないし20重量

%、約20ないし50重量%、約50ないし80重量%及び約80ないし99重量%を包含する。

【0029】典型的にはヘアスプレー組成物は、例えばエタノールのようなVOCの濃度がヘアスプレー組成物の約50重量%未満である場合においてはコロイド形態、すなわち共重合体が分散相中に存在する分散液である。VOC濃度が約50重量%よりも高い、例えば80重量%である場合には共重合体は使用する個々のキャリヤーに関係して、キャリヤーに溶解していることがある。一般的に、VOC含量に関係なく、コロイド形態のヘアスプレー組成物が好ましい。なぜならばコロイド形態のヘアスプレー組成物はより良好な、例えば剛さ、触感、光沢、とかし易さ、フレーリング、カール保持性、リンス能力、乾燥時間及び粘着性のような性能特性を屡々与えるからである。

【0030】本発明のヘアスプレー組成物がポンプ方式により射出するように意図される場合にはVOCは、もしもキャリヤー中に存在するならば、エタノール、イソプロピルアルコール又はそれらの混合物を包含することが好ましい。アルコールに対する好ましい濃度範囲は、約80重量%又はそれ以下、約50重量%未満、約25重量%未満、及び約1重量%未満すなわち実質的にアルコール不含有である。全く予想外には、本発明の重合体組成物は上述のアルコール濃度の全範囲にわたって優れたスプレー形態、噴霧特性、実質的無閉そく、及び十分な相溶性を提供することがわかった。

【0031】本発明の重合体組成物がエーロゾル方式により射出するように意図される場合にはVOCは、もしもキャリヤー中に存在するすれば、好ましくは2ないし6個の炭素原子を有するエーテル又はエーテル混合物、更に好ましくはジメチルエーテルを包含する。全く予想外には、水中におけるエーテルの溶解度を超えるエーテル濃度、すなわちジメチルエーテルに対して約35重量%の濃度が新相すなわち別個の相を形成することなく達成され得ることがわかった。エーテル濃度はヘアスプレー組成物の好ましくは少なくとも20重量%、更に好ましくは約25ないし50重量%、最も好ましくは約*

* 35ないし45重量%である。約35重量%から約45重量%までの濃度範囲においては35重量%又はそれ以下のエーテル濃度と比較して、改良されたスプレー形態と乾燥時間とを得ることができることができた。本発明のヘアスプレー組成物においては、例えば窒素及び二酸化炭素のような、当業者に公知のその他の噴射剤を使用することができる。キャリヤーの残余分は例えば、水、エタノールのようなVOC、又はそれらの混合物であることができる。

10 【0032】当業者は、ここに記載の主要成分のほかに、皮膚軟化剤、潤滑剤、浸透剤、タンパク質、染料、チント(tint)、着色剤、香料のようなその他の望ましい成分ならびに当業者に公知の他成分を本発明のヘアスプレー組成物に使用することができるということを認識するであろう。追加の成分はヘアスプレー組成物の性能に有意に悪影響を及ぼさないことが好ましい。

【0033】ここに記載の特定の面のほかに当業者は本発明の重合体組成物が、例えばヘアスタイリングゲル、ムース、ローション、クリーム及びシャンプーのよう、他の身体手入れ処方物に利用できることを認識するであろう。

【0034】下記の実施例は例証の目的のために示すものであり、特許請求の範囲を限定するものではない。特に指定がない限り、すべての100分率は重量%である。

【0035】

【実施例】下記、表1は本実施例において使用される略語及び商品名の参照表である。

【0036】

30 【表1】

表 1

名 称

記 述

MMA

メチルメタクリレート

AA

アクリル酸

EA

エチルアクリレート

MAA

メタクリル酸

【表2】

表 1 (続き)

記 述

名 称	
エーロゾル OT-100	アニオン性ジエステルスルホスクシネット界面活性剤。米国、ニュージャージー州、ウェイン市、アメリカン、シアナミド社製。
トリトン X-100	ノニオン性エトキシリ化アルキルフェノール界面活性剤。米国、コネチカット州、ダンバリー市、ユニオンカーバイド社製。
トリトン X-200	アニオン性アルキルアリールポリエーテルスルホネート界面活性剤。米国、コネチカット州、ダンバリー市、ユニオンカーバイド社製。
ダイメル A	ジメチルエーテル噴射剤。米国、デラウェア州、ウィルミントン市、デュポン社製。
フルオラド FC-430	ノニオン性フッ素化界面活性剤。米国、ミネソ

11

nBM

2 EHMP

PS

アンホーマー

ガントレツ ES-225

タ州、セントポール市、3M社製。

n-ブチルメルカプタン

2-エチルヘキシル-3-メルカブトプロピオ
ネート。米国、オクラホマ州、バートルズビル
市、フィリップス66社製。

容量平均粒径、ミクロン。

オクチルアクリルアミド、ブチルアミノエチル
メタクリレート及びアクリレート酸のターポリ
マー。米国、ニュージャージー州、ブリッジウ
ォーター市、ナショナルスター・チアンドケミカ
ル社製。メチルビニルエーテルと無水マレイン酸のエチ
ル半エステルとの共重合体。米国、ニュージャ
ージー州、ウェイン市、インターナショナルス
ペシャリティープロダクト社製。

【表3】

表 1(続き)

名 称
SD アルコール40

記 述

無水エタノール。米国、コネチカット州、ノル
ウォーク市、ファームコ プロダクト社製。

表1、2及び3で表1を構成する。

【0037】実施例1

重合体組成の製造

MMA、EA及びMAAの共重合体を下記のようにして
製造した：MMA、EA及びMAAの500gを40/55/5の重量比において秤量した。全単体量を基
準にして0.5重量%のnBM及び0.5重量%のエーロゾ
ル(Aerosol) (商標) OTを単量体混合物に添加した。
次いで、かくはん機、コンデンサー及び温度制御装置を
備えた3リットルのガラスジャケット付反応容器に脱イ
オン水(1156g)及びエーロゾルOT(1.25g)の
最初の仕込み物を添加した。かくはん機を重合反応全体に
わたって毎分200回転(200 rpm)に設定し、容
器を窒素でバージし、界面活性剤溶液を80°Cに加熱し
た。該加熱された反応器内容物に過硫酸アンモニウム
2.5gと脱イオン水200gとの触媒溶液を速やかに添
加した。触媒溶液の添加の約5分後に単量体混合物を1
50分間にわたって漸次添加した。単量体添加の終期に
おいて水性分散液生成物を追加の30分間にわたり80*

20°Cに保った。後開始剤(post initiator)溶液、すなわち
水25g中の過硫酸カリウム0.15g、次いで水25g中
のメタ重亜硫酸ナトリウム0.15gを添加し、分散液更
に30分間80°Cに保ち、最後に室温に冷却した。

【0038】得られた分散液は200メッシュの篩に通
し、何も残らなかった。該分散液は26.3重量%の全固形
分、0.2ミクロンの容量平均粒径及び2.5のpHを有し
た。該分散液の数平均分子量(Mn)は21,000で
あり、重合体を相対湿度0%において3日間にわたり平
衡させた後の該分散液のガラス転移始点(Tg)は30

30°Cであった。

【0039】実施例2~18

重合体組成物の製造

実施例1に記載の手順を使用して下記表2に示される重
合体組成物を製造した。実施例9~16においては連鎖
移動剤nBMの代りに2EHMPを置き換えた。

【0040】

【表4】

表 2

実施例	Tg	Mn (×1000)	PS μ	MMA %	EA %	MAA %	nBM %	2EHMP %	固体分 %
1	30	21	0.20	40	55	5	0.50	-	26.3
2	63	21	0.31	65	30	5	0.50	-	
3	28	35	-	40	55	5	0.25	-	
4	66	35	-	65	30	5	0.25	-	
5	9	10	-	35	60	5	1.0	-	
6	18	12	-	40	55	5	1.0	-	
7	18	21	-	35	60	5	0.5	-	
8	26	22	-	40	55	5	0.5	-	
9	28	21	0.17	40	55	5	-	0.8	52.0

13

10	28	25	0.18	37.5	55	7.5	-	0.8
11	31	28	0.19	34	56	10	-	0.8
12	33	27.3	0.13	40	10	0	-	0.8
13	37	28.5	0.14	40	12	0	-	0.8
14	31	27.1	0.14	37	0	10	-	0.8
15	33	26.1	0.14	37	0	12	-	0.8
16	28	22.5	0.23	12	83	5	-	0.72
*17			0.08	40	55	5	-	0.8
*18			0.03	37.5	55	7.5	-	0.8

* ラウリル硫酸ナトリウム 2.0重量%をエーロゾルOT 0.3重量%の代わりに置き換えた。

【0041】実施例19~35

ヘアスプレー組成物の製造及び主観的評価

実施例1~18の重合体組成物のそれぞれを、まず脱イオン水を使用して全固形分 4.0重量%に希釈することによりヘアスプレー組成物に処方した。0.1NNaOHを滴加することによりpHを7.5に調整した。試験用の毛髪を調製するために、それぞれ2gの重量の、23cmの汚れない褐色の毛髪のふさ(tress) 40個を10重量%ラウリル硫酸ナトリウム溶液中で洗浄した。次いで、該洗浄され、色分けされた毛髪のふさ10個をそれぞれのヘアスプレー組成物に浸漬し、過剰の溶液を除去した。該毛髪を3/4インチの清浄なプラスチック製口*

*一ラーに巻きつけ、試験に先立って24時間にわたり乾燥した。

【0042】試験はパネリストによる主観的評価から構成された。試験のために、各重合体組成物からの5個のカラーを、とかし易さ、光沢、フレーキング(flaking)、自然触感及びカール保持性について評価した。5人のパネリストが毛髪のふさを1~5の尺度(1は劣り、5は優れている)に対して評価した。下記、表3はパネリストの評価の平均値を示す。

【0043】

【表5】

表3

重合体		(実施例)	とかし易さ	光沢	フレーキング	触感	カール保持性
実施例	(実施例)						
19	1	2.8	2.7	2.2	2.2	4.0	
20	2	3.2	2.3	1.8	3.9	2.8	
21	3	3.0	2.6	2.8	2.2	3.8	
22	4	2.4	1.6	1.8	1.8	3.2	
23	5	2.8	3.2	4.8	3.6	3.6	
24	6	3.6	3.8	4.8	3.8	3.6	
25	7	3.4	3.6	4.4	3.8	3.6	
26	8	2.6	3.0	4.8	3.0	4.0	
27	9	4.0	3.8	4.8	4.0	4.0	
28	10	3.4	4.4	4.8	4.1	4.4	
29	11	3.8	4.0	4.8	3.6	4.6	
30	12	3.3	3.8	3.0	4.3	3.3	
31	13	3.0	3.8	3.2	4.0	2.8	
32	14	3.5	3.8	3.3	3.3	3.5	
33	15	2.3	4.0	2.5	2.5	3.8	
34	16	-	-	-	-	-	
35	17	2.6	2.8	4.0	3.8	3.2	

【0044】上記データは実施例1及び実施例8~11からの重合体組成物はカール保持性について優れた性能、すなわち少なくとも4.0を与えることを示す。これはパネリストによって判定された最も重要な特徴の一つであった。

【0045】実施例1及び実施例8~11からの重合体組成物のうち、実施例10及び11からの組成物は※50

※優れた光沢及び耐フレーキング性をも与え、実施例9からの組成物は優れた耐フレーキング性及び自然触感をも与え、そして実施例8からの組成物は優れた耐フレーキング性をも与える。

【0046】実施例36

凍解安定性

実施例9、10及び11からの重合体組成物を試験して

15

凍解安定係数（上述）を測定した。実施例9、10及び11からの重合体組成物はpH 8.0においてそれぞれ0、3及び3の凍解安定係数を有した。pH 5.0から7.5までの間においては全試料が凍解安定係数0を有した。実施例9からの組成物はpHを8.5に増加させることにより凍解安定係数0を示した。しかしながらヘアスプレー組成物においては8.0よりも大きいpHは望ましくない場合が屢々ある。酸含量の効果を試験するため、実施例11からの組成物の酸単量体含量を10重量%に増加した。改良された実施例11からの共重合体はpH 5.5において凍解安定係数3を示した。

【0047】実施例37

凍解安定性

実施例9に記載の特徴に類似する特徴を有する重合体組成物約500gを約25%の固形分を有するように水で*

10

*希釈した。該希釈された重合体組成物の粘度は、6 rpmの#2スピンドルを有するブロックフィールドRV粘度計で測定して約4000センチポアズであった。重合体組成物のpHは約7.2のpHが得られるまで水酸化ナトリウムを滴加することにより調整した。改質重合体組成物の試料100gを凍結融解試験に供した。1サイクル後に重合体は凝集し、粘度は組成物が殆んど流し込み不能となる点まで増加した。重合体組成物中における種々の界面活性剤の効果を測定するために、改質重合体組成物の四つの追加の試料を、各試料に界面活性剤0.2g（約0.2重量%）を導入することにより更に改質した。次いでこれらの試料を凍結融解試験に供した。下記表4は凍結融解試験からの結果を示す。

【0048】

【表6】

表 4

界面活性剤	凍解安定係数
トリトン X-100	3
トリトン X-200	0
フルオラド FC-430	0
エーロゾル OT-100	0

【0049】上記データは、最高の凍解安定性を与える界面活性剤はトリトン(Triton)（商標）X-100であったことを示す。フルオラド(Fluorad)（商標）FC-430はトリトン X-200及びエーロゾル(Aerosol)（商標）OT-100よりも少ない粘度増加をもたらした。したがって非イオン性である界面活性剤はイオン性である界面活性剤に優る高められた凍解安定性を与えることができると思われる。

【0050】実施例38

エタノールを含有するヘアスプレー組成物の製造

脱イオン水約335gを1リットルの容量のガラス製ビーカーに添加した。磁気かくはん装置を使用してビーカー中の水を高速でかくはんした。該脱イオン水にトリトン X-100約1.0gを添加し、完全に溶解するまでかくはんを続けた。SDアルコール約100gを導入し、5分間混合した。次いで実施例9に記載の重合体組成物約60gを導入し、5分間かくはんした。水酸化ナ※

30

※トリウムの5%溶液約1.2gを導入し、10分間混合した。

【0051】実施例39～42

エタノールを含有するヘアスプレー組成物の性能

実施例38の手順にしたがい実施例9の重合体組成物を処方して、エタノール濃度0、20及び50重量%（実施例39～41）で、かつ共重合体濃度4重量%であるヘアスプレー組成物を得た。実施例19～35に記載の主観的試験を使用してヘアスプレー組成物を評価した。ガントレツ(Gantrez)（商標）ES-225を含有する市販のヘアスプレーであるファイナルネット(Final Net)ヘアスプレー【正常保持(regular hold)】を比較例（実施例42）として使用した。評価データを下記表5に示す。

【0052】

【表7】

表 5

実施例	重合体 (実施例)	とかし易さ	光沢	フレーリング	触感	カール保持性
39	9	3.8	4.2	4.8	3.2	3.6
40	9	3.6	4.2	4.8	4.6	4.0
41	9	3.9	4.0	4.8	3.8	3.8
42	-	3.9	4.0	4.8	3.5	3.6

★アルコールとの相溶性

実施例9に記載の重合体組成物に類似する重合体組成物を実施例38の手順にしたがって処方してエタノール濃度0、20、50及び80重量%、共重合体濃度約4重量%

★50 量%を有するヘアスプレー組成物を製造した。すべての

【0053】上記データは、本発明の重合体組成物は広範囲のアルコール含量で処方することができ、しかも市販製品に匹敵するか、又はそれよりも良好な性能を与えることを立証する。

【0054】実施例44

試料はキャリヤーと十分に相溶性であった。すなわちエマルジョン相と別個の相を形成しなかった。上記ヘアスプレーのそれぞれを噴霧形態、乾燥時間、粘着性及びフレーリングについて評価し、全部の試料がこれらの部門のそれぞれにおいて許容し得る特徴を有することがわかった。そのほか、エタノール80%を含有するヘアスプレーを、アンホーマー(Amphomer)（商標）を含有する市販のヘアスプレー組成物であるレイブ(Rave)3ヘアスプレーと比較した場合に本発明のヘアスプレーはより速い乾燥時間とより少ない粘着性とを与えることがわかった。

【0055】実施例45

エーロゾル ヘアスプレー組成物の製造

まず実施例38に記載の手順にしたがってヘアスプレー組成物を製造することにより、エーロゾル ヘアスプレー組成物を製造した。120mlの容量及び20mmの頸径(neck size)を有するガラス製のコンパチビリティー(compatibility)びんに実施例38に記載のヘアスプレー組成物約30gを添加した。標準の20mmエーロゾル弁を浸漬管(dip tube)により、びん上にクリンプ(crimp)した。慣用のエーロゾル充てん技術を使用して、ダイメル(Dymel)（商標）A約20gを上記びんに導入した。

【0056】実施例46

ヘアスプレー組成物の性能

実施例45に記載の手順にしたがって、ダイメルAの30重量%、40重量%及び45重量%を含有するエーロゾルヘアスプレー組成物を製造した。該エーロゾル ヘアスプレー組成物のそれは噴射剤と完全に相溶性であった。各試料を噴霧形態、乾燥時間及び粘着性について評価した。全く予想外にはダイメルAの40重量%及び45重量%を含有する試料は別個の相を形成せず、しかもダイメルAの30%を含有するエーロゾル ヘアスプレー組成物よりも改良された噴霧形態、より短い乾燥時間及びより少ない粘着性を示すことがわかった。

【0057】実施例47

イミノ化重合体組成物の製造

下記のようにしてMMA、EA、AA及びMAAの共重合体を製造した：MMA、EA、AA及びMAAの50.0gを重量比31/59/5/5において秤量した。全単体量を基準にして0.5重量%の2EIMIP及び0.5重量%のエーロゾル(Aerosol)（商標）OTを単量体混合物に添加した。次いで、かくはん機、コンデンサー及び温度制御装置を備えた3リットルのガラスジャケット付反応容器に脱イオン水(480g)とエーロゾルOT(1.25g)との最初の仕込み物を添加した。重合反応の全体にわたって、かくはん機を200rpmに設定し、容器を窒素でバージし、界面活性剤溶液を80℃に加熱した。過硫酸アンモニウム2.5gと脱イオン水25*

* gとの触媒溶液を、該加熱された反応器内容物に迅速に添加した。触媒溶液の添加の約5分後に、単量体混合物を150分間にわたって漸次添加した。単量体の供給の終期に、水性分散液生成物を更に30分間80℃に保った。水1.0g中における過硫酸アンモニウム0.10gの後開始剤溶液を添加し、分散液を更に30分間にわたって80℃に保ち、最後に室温に冷却した。

【0058】得られた分散液を200メッシュの篩に通し、残留物は残らなかった。該分散液は全固体分51.2重量%、容量平均粒径0.2ミクロン及びpH 2.6を有した。該分散液のMnは27,000であり、しかも重合体を0%の相対湿度において3日間にわたり平衡させた後における該分散液のTgは25℃であった。

【0059】この試料のイミノ化の第一工程は試料を全固体分25重量%に希釈することであった。次いで2リットルの、上記に記載のような反応容器に重合体組成物820gを仕込んだ。それを、350rpmでかくはんしながら50℃に加熱した。この時点において、25重量%水性プロピレン イミン溶液24gを添加し、ラテックスを50℃において1時間にわたりかくはんした。冷却後において、pHは7.0であり、外観は白色、低粘性のラテックスの外観であった。

【0060】実施例48

イミノ化重合体組成物の性能

本実験のために、実施例47のイミノ化重合体組成物の性能を、イミノ化を行わなかった点を除いて同一である重合体組成物と比較した。これら2種の重合体組成物を、実施例19～35に記載の手順にしたがって処方して、共重合体6重量%及びトリトンX-100の0.10重量%を含有し、残余分が脱イオン水であるヘアスプレー組成物を得た。水酸化ナトリウムによりpHを7.5～8.0に調整した。

【0061】次いで該2種のヘアスプレー組成物を凍解安定性、 rinsing 能力、乾燥時間及び白化効果(whitening effect)について評価した。rinse 能力を測定するため、ヘアスプレー組成物約1gを時計皿上に噴霧し、12時間にわたって乾燥し、次いで28℃において水洗した。そのほかに、ヘアスプレー組成物約2.0gを毛髪のふさ5.0gに塗布し、3時間にわたって乾燥し、次いでレイブ(Rave)3シャンプー(市販品)で洗浄した。乾燥時間を測定するために、ヘアスプレー組成物約0.25gを時計皿に塗布し、70%の相対湿度における乾燥時間を記録した。乾燥中に白化効果を観察した。一般的に、乾燥中の白化は非常に望ましくない。rinse 能力、乾燥時間及び白化の各試験の結果を凍解安定係数と共に下記表6に示す。

【0062】

【表8】

19

組成物	凍解安定 係數	リンス能力		乾燥時間 (分)	自化
		ガラス	毛髪		
HC	3	良好	良好	40	良好
HC i	3	良好	最低限	50	劣る

(イミノ化)

【0063】またヘアスプレー組成物を、実施例19～35に記載のパネリスト試験により、とかし易さ、光沢、フレーミング、触感及びカール特性についても評価した。

20

* 【0064】パネリストの評価の結果を下記表7に示す。

【0065】

* 【表9】

表 7

ヘアスプレー	とかし易さ	光沢	フレーミング	触感	カール 保持性
HS	2.4	3.9	3.9	3.9	2.9
HS i	3.2	4.2	4.1	4.2	3.1

【0066】上記データは、イミノ化重合体組成物は非イミノ化ヘアスプレー組成物よりもわずかに良好な主観的性質を有すヘアスプレー組成物を与えたけれど、イミノ化ヘアスプレー組成物に対して乾燥時間は25%長く、リンス能力及び白化は劣ったということを示す。すなわち、乾燥時間、リンス能力及び白化における欠陥

※は、主観的評価において観察されるわずかな改良よりも重要である。換言すれば上記データから、部分的イミノ化はヘアスプレーの性能、すなわち主観的性質を有意に改良せず、事実、該部分的イミノ化はリンス能力、乾燥時間及び白化効果において重大な欠陥を導入することがわかる。

※20

フロントページの続き

(72)発明者 スティーブン、アイブス、コクラン
アメリカ合衆国、ニュージャージー州、
08823、フランクリン・パーク、マーコ・
ポロ・コート 5番

(72)発明者 ディビッド、ロビンソン、バセット
アメリカ合衆国、ウエスト・バージニア
州、25314、チャールston、ハバー・ロ
ード 2018番

(72)発明者 レイモンド、リゴレット、ジュニア
アメリカ合衆国、ニュージャージー州、
07712、ワナマサ、グリフィン・プレイス
20番